

Original document

IAP6 Rec'd PCT/PTO 30 DEC 2005

Unalloyed grey cast iron for Pauling vessels

Patent number: DE3311185
Publication date: 1984-09-27
Inventor: PLESSEN HELMOLD VON DR (DE); BANDEL WOLFGANG DR (DE); WALDNER GUENTHER DIPL ING (DE); ROSENAU MANFRED DIPL ING (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
- international: (IPC1-7): C22C37/10
- european:
Application number: DE19833311185 19830326
Priority number(s): DE19833311185 19830326

[View INPADOC patent family](#)[Report a data error here](#)

Abstract of DE3311185

For Pauling vessels which serve for the concentrating sulfuric acid, unalloyed perlitic grey cast iron is used which contains 3.3 to 3.7% C, less than 1.5% Si, 0.1-0.7% Mn, a maximum of 0.08% P and a maximum of 0.08% S. The Brinell hardness of the cast iron should be between 160 and 190 HB.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Description of DE3311185

Unlegierter Grauguss für Pauling-Kessel

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines unlegiertensiliziumarmen Graugusses bestimmter Härte für Pauling-Kessel.

Abfallschwefelsäure wird vielfach nach dem von H. Pauling in der deutschen Patentschrift 299774 beschriebenen Verfahren regeneriert. Dabei wird die etwa 70 Ziege Abfallschwefelsäure einer Abtriebskolonne zugeführt, die auf einen als Destillationsblase dienenden Kessel aus grauem Gusseisen montiert ist. Der mit Gas oder Mineralöl befeuerte Kessel ist mit siedender konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, die entsprechend dem Zufluss abgezogen und gekühlt wird. Das in der Abfallsäure enthaltene Wasser verlässt die Abtriebskolonne als 130 bis 150 °C heißer Dampf.

Eine Beschreibung des Verfahrens findet sich in den Dechema Monographien Bd. 86 (1980), S. 197 - 218.

Die als Destillationsblase dienenden Kessel und Deckel werden aus unlegiertem lamellarem Grauguss angefertigt.

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

② Offenlegungsschrift
⑪ DE 3311185 A1

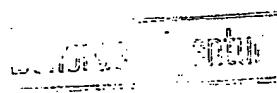
⑥ Int. Cl. 3:
C22C 37/10

② Aktenzeichen: P 33 11 185.6
② Anmeldetag: 26. 3. 83
③ Offenlegungstag: 27. 9. 84

DE 3311185 A1

① Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

② Erfinder:
Plessen, Helmold von, Dr., 6240 Königstein, DE;
Bandel, Wolfgang, Dr., 6239 Eppstein, DE; Waldner,
Günther, Dipl.-Ing.(FH), 6360 Friedberg, DE;
Rosenau, Manfred, Dipl.-Ing.(FH), 4130 Moers, DE



Üfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

① Unlegierter Grauguß für Pauling-Kessel

Für Pauling-Kessel, die zum Konzentrieren von Schwefelsäure dienen, wird unlegierter perlitischer Grauguß verwendet, der 3,3 bis 3,7% C, weniger als 1,5% Si, 0,1-0,7% Mn, maximal 0,08% P und maximal 0,08% S enthält. Die Brinellhärte des Gußsens soll zwischen 160 und 190 HB liegen.

Patentansprüche:

HOE 83/F 046

1. Verwendung von unlegiertem perlitischen Grauguß für Pauling-Kessel, die zum Konzentrieren von Schwefelsäure dienen, enthaltend 3,3 - 3,7 % C; weniger als 1,5 % Si; 0,1 - 0,7 % Mn; maximal 0,08 % P und maximal 0,08 % S, dadurch gekennzeichnet, daß die Brinellhärte zwischen 5 160 und 190 HB liegt.
2. Verwendung eines grauen Gußeisens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Brinellhärte zwischen 10 165 und 185 liegt.
3. Verwendung eines grauen Gußeisens nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Brinellhärte zwischen 170 und 180 HB liegt.

Unlegierter Grauguß für Pauling-Kessel

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines unlegierten siliziumarmen Graugusses bestimmter Härte für Pauling-Kessel.

5 Abfallschwefelsäure wird vielfach nach dem von H. Pauling in der deutschen Patentschrift 299774 beschriebenen Verfahren regeneriert. Dabei wird die etwa 70 %ige Abfallschwefelsäure einer Abtriebskolonne zugeführt, die auf einen als Destillationsblase dienenden Kessel aus grauem Gußeisen montiert ist. Der mit Gas oder Mineralöl befeuerte Kessel ist mit siedender konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, die entsprechend dem Zufluß abgezogen und gekühlt wird. Das in der Abfallsäure enthaltene Wasser verläßt die Abtriebskolonne 15 als 130 bis 150°C heißer Dampf.

Eine Beschreibung des Verfahrens findet sich in den Dechema-Monographien Bd. 86 (1980), S. 197 - 218.

20 Die als Destillationsblase dienenden Kessel und Deckel werden aus unlegiertem lamellarem Grauguß angefertigt.

Untersuchungen des grauen Gußeisens technischer Pauling-Kessel haben gezeigt, daß das Material lamellare Graphitstrukturen 25 von etwa I A3 bis I C3 gemäß VDG-Merkblatt P 441 (Stahl-Eisen-Prüfblatt 1560-57) in perlitischer Matrix und die Zusammensetzung C 3,2 - 3,5 %; Si 1,6 - 1,8 %; P 0,2 - 0,6 %; S 0,1 - 0,15 %; Mn 0,35 - 0,65 %; Cr 0,05 - 0,2 %; Ni 0,04 - 0,08 %; Cu 0,07 - 0,1 %; Sn 0,01 - 0,02 % aufweist.

30 Die Graugußkessel der Pauling-Apparate sind der Korrosion durch die heiße konzentrierter Schwefelsäure ausgesetzt. Die Korrosion ist abhängig vom Wärmeübergang sowie vom Korrosionspotential des Gußeisens gegenüber der heißen Schwefelsäure. Bei geeigneter Führung des Prozesses wird das Gußeisen 35

in der siedenden konzentrierten Schwefelsäure passiviert, indem es sich mit einer dünnen Schicht von Eisen(III)-verbindungen bedeckt. Bei den mit Rührern ausgestatteten Kesseln wird ein durchschnittlicher Korrosionsverlust von
 5 8 - 10 mm/a = 20 mg/cm² · d beobachtet.

Sinkt der H₂SO₄-Gehalt der Schwefelsäure unter 94 % oder enthält die Säure reduzierend wirkende organische Bestandteile, so wird Passivierung des Kesselmaterials erschwert
 10 und es tritt verstärkte Korrosion ein. Wird in den Kesseln zu schnell gerührt, so wirkt ausgeschiedenes kristallines Eisensulfat erodierend auf das Kesselmaterial ein und der Korrosionsschutz durch Passivierung wird vermindert.

15 Es ist bekannt (O. Simmersbach, Gießerei-Ztg. 2 (1905), 561), daß das Korrosionsverhalten von feuerbeständigem Guß verbessert werden kann, wenn der Guß rasch abgekühlt wird. Ein solcher Guß ist hart und weist einen hohen Gehalt an gebundenem Kohlenstoff auf, der in Form von Eisencarbid in der
 20 Matrix enthalten ist. Mit steigendem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff erhöht sich die Brinellhärte des Gußeisens. Das Ziel eines harten Gusses erreicht man bei bestimmter Wanddicke ferner durch Verkürzung der Abkühlungsdauer des Eisengusses oder durch Verminderung des Sättigungsgrades des
 25 Gußeisens. Auch das Legieren mit Elementen wie Cr, Cu, Mo, Ni kann zur Härtung dienen. Es werden so beispielsweise Brinellhärten von 200 bis 250 bei einer Wanddicke von 60 - 70 mm erreicht. Wie mit wachsender Härte die Korrosionsbeständigkeit zunimmt, zeigt Figur 1 für die Kessel mit den
 30 Brinellhärten

Kessel A 143, 164, 174 HB 2,5/187,5

Kessel B 191, 198, 202 HB 2,5/187,5

Kessel C 198, 202, 211 HB 2,5/187,5

35 Auf der Ordinate ist die Korrosion unterhalb des Rührers in mm aufgetragen. Wird der Guß hart ausgeführt, riskiert nach Untersuchungen des Anmelders der Hersteller aber eine schlechtere thermische Beständigkeit der Kessel. Über die

Korrosion hinaus werden die Kessel durch die hohen Feuerungs-temperaturen von 800 - 1 100°C stark beansprucht. Die Praxis zeigte, daß besonders feuerbeständige Kessel wenig säurefest waren und umgekehrt. Bei zu geringer thermischer Beständigkeit besteht die Gefahr, daß die Kessel reißen, unter Umständen sogar Stücke der Wand herausbrechen, und die heiße Säure in den Feuerraum fließt (FIAT Microfilm K-18, Bild 555).

Wird demgegenüber der Kesselguß weich ausgeführt, so ist das Material schlechter passivierbar und es ergeben sich leicht Schäden durch den Betrieb des Rührers. Auch sind beschleunigt Auswaschungen an der Phasengrenze zu erwarten. So zeigte ein Kessel, der 60 - 70 mm Wanddicke hatte, nach 6 Betriebsmonaten eine bis zu 50 mm tief ausgewaschene, etwa 50 mm breite Rille im halbkugelförmigen Boden des Kessels, die einen Kreis von 600 mm Durchmesser unterhalb des Rührers bildete. Das Kesselmaterial hatte die Zusammensetzung C 3,53 %; Si 1,65 %; Mn 0,28 %; P 0,15 %; S 0,080 %; Cr 0,055 %; Gefüge: Graphitstruktur lamellar I A-B 4-6; Matrix überwiegend perlitisch, ferritische Bereiche (ca. 30 Vol.-% Ferrit). Die Brinellhärte betrug 143, 153, 156 HB 2,5/187,5.

Bei Härtewerten von ≥ 200 bestimmt weniger das Korrosionsverhalten als die thermische Beständigkeit die Lebensdauer der Kessel. Dies macht die folgende Übersicht deutlich:

	Kessel Nr.	Standzeit Monate	Härte HB	Ursache für den Austausch des Kessels
30	1	28	184, 195, 198, 202, 211	Riß (Kesselwand durchgebrochen)
	2	17	202, 211, 219	Riß
35	3	45	191, 198, 202	Riß
	4	44	198, 202, 211	Auswaschung am Auslauf (65 mm tief)

3311185

- 4 -

Kessei Nr.	Materialzusammensetzung und -aufbau						Matrix	
	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cu	% Ni	
1	3,23	1,66	0,51	0,28	0,13	0,081	0,046	lamellar I A3-4 perlitisch, Phosphid-eutektikum mit entartetem Zementit
2	3,31	1,46	0,74	0,14	0,184	0,12	0,06	lamellar I A4-5 perlitisch
3	3,93	1,25	0,59	0,22	0,116	0,081	0,046	lamellar I A3-4 perlitisch, Phosphid-eutektikum, Mangan-sulfid
4	3,25	1,50	0,63	0,16	0,130	0,086	0,067	lamellar I A4-5 Feinstreifiger Perlit

~~-5- 6.~~

Es bestand daher die Aufgabe, für Pauling-Kessel ein graues Gußeisen aufzufinden, dessen Eigenschaften sowohl hohe Korrosionsbeständigkeit als auch günstigeres thermisches Verhalten gewährleisten.

5

Die beschriebenen Mängel können vermindert werden, wenn für Pauling-Kessel unlegierter perlitischer Grauguß mit lamellarem Graphit verwendet wird, der neben 3,3 - 3,7 % C und weniger als 1,5 % Si; 0,1 - 0,7 % Mn; maximal 0,08 % P und 10 maximal 0,08 % S enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Brinellhärte zwischen 160 und 190 HB liegt. Die Brinellhärte liegt vorzugsweise zwischen 165 und 185 HB, insbesondere zwischen 170 und 180 HB.

15 Vorzugsweise wird die Brinellhärte hier gemäß DIN 50351 bestimmt, mithin als HB 2.5/187.5 (Gußeisen). Bei Streuung der einzelnen Werte ist es sinnvoll, den arithmetischen Mittelwert zu verwenden.

20 Nickel und Kupfer sollen fehlen, jedenfalls unter 0,4%, vorzugsweise unter 0,2 % liegen. Der Kohlenstoffgehalt des Kesselmaterials soll vorzugsweise zwischen 3,4 und 3,6 % C, der Siliciumgehalt zwischen 1,2 und 1,4 % liegen. Die Gehalte an P und S sollen vorzugsweise jeweils 0,03 - 0,08 % betragen.

25

Um eine perlitische Matrix zu erzeugen und die gewünschte Härte zu erzielen, kann bei einer Wanddicke des Kessels von 60 - 70 mm die Zusammensetzung so eingestellt werden, daß sich entsprechend Gleichung

30

$$S_C = \frac{\% C}{4,26 - 0,31 \% Si - 0,33 \% P - 0,40 \% S + 0,027 \% Mn}$$

35 ein Sättigungsgrad S_C zwischen 0,85 und 1,00 ergibt.

Gröbe Graphitlamellen als Bestandteile des Gußeisens verschlechtern die Korrosionsbeständigkeit des Materials in siedender konzentrierter Schwefelsäure. Andererseits steigert grobe Graphitstruktur die thermische Beständigkeit des

- 5 Gußeisens. Die Lamellengröße wird durch Sättigungsgrad, Abkühlungsgeschwindigkeit und Impfung bestimmt. Soweit die übrigen Forderungen es ermöglichen, sollte die Lamellenform und -größe I A3-4 gemäß VDG Merkblatt P 441 angestrebt werden. Carbidbildende Legierungselemente, z. B. Cr, sollten
- 10 in den erfindungsgemäß verwendbaren Gußeisen nicht oder nur in Spuren ($<0,1\%$) vorhanden sein.

Es ist überraschend, daß das erfindungsgemäß verwendete unlegierte Gußeisen eine bessere Korrosionsbeständigkeit

- 15 aufweist als unlegierter Grauguß von erheblich höherer Härte.

Es ist ferner überraschend, daß die Härte ein geeignetes Kriterium für die Auswahl der Kessel ist, da bisher die

- 20 Kessel erfahrungsgemäß aus einem Gußeisen nach DIN 16 91 bestimmter Zugfestigkeit angefertigt wurden. So war es üblich, ein Kesselmaterial mit einer Zugfestigkeit aus dem Bereich GG 18 - GG 25 auszuwählen. GG 20 entspricht einem Gußeisen mit der Zugfestigkeit 200 N/mm^2 . Dabei blieben
- 25 die chemische Zusammensetzung und die Härte des so definierten Gußeisens im Rahmen der durch die Metallurgie gegebenen Grenzen dem Gießer überlassen.

Für eine geforderte Zugfestigkeit von 200 N/mm^2 kann das

- 30 Gußeisen der in Anspruch 1 angegebenen Zusammensetzung in Härten von 150 bis 220 HB gegossen werden.

Es hätte beispielsweise näher gelegen, statt der Härte den Elastizitätsmodul oder die Temperaturwechselbeständigkeit

- 35 als Kriterium heranzuziehen.

-X-8.

3311185

Die bisherige Praxis, die Zugfestigkeit gemäß DIN-Norm zur Auswahl des Kesselmaterials heranzuziehen, hatte für die Lebensdauer der Kessel nur untergeordnete Bedeutung.

5 Beispiel 1

Für die Versuche wurden jeweils zwei Proben des grauen Gußeisens 1, 2, 3 oder 4 eingesetzt. Analysen und Aufbau der vier grauen Gußeisen gibt die Tabelle wieder:

10	Proben	% C	% Si	% Mn	% P	% S	Brinellhärte (HB 2,5/187,5)
	1	3,51	1,33	0,50	0,017	0,018	164 - 182
15	2	3,47	2,31	0,47	0,61	0,14	207, 211, 221
	3	3,25	1,87	0,52	0,03	0,03	211, 219, 224
	4	3,11	2,90	0,70	0,022	0,082	224, 234, 236
20							

	Proben	Graphitstruktur	Matrix
	1	I A3-4	perlitisch
25	2	I D7	vorwiegend perlitisch, Phosphideutektikum
	3	I A 3-4, D8	perlitisch, Spur Ferrit
	4	I E5	perlitisch, kaum Ferrit

Zur Messung in aktivem Zustand des Gußeisens wurden jeweils
30 die zwei Graugußproben (\varnothing ca. 30 mm, Dicke ca. 5 mm)
in einen 1 l-Rundkolben eingelegt und mit 1 kg analytisch
reiner konzentrierter Schwefelsäure unterschiedlichen Ge-
halts 24 h lang unter Rückfluß gekocht. Da bei der Korro-
sionsreaktion Wasser gemäß $2 \text{Fe} + 6 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{SO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ gebildet wird, sind die Versuchsergebnisse
35 in den Figuren 2 - 5 für die Anfangskonzentrationen der
Schwefelsäure aufgetragen. Auf der Ordinate ist die Korro-
sionsgeschwindigkeit in $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$ aufgetragen.

Gemäß Figur 2 und 3 zeigt das erfindungsgemäße Gußeisen 1 im aktiven Zustand ein günstigeres Korrosionsverhalten bei geringerer Härte als die unlegierten Gußeisen 2 - 4. Auch gegenüber einem Gußeisen, das als speziell schwefelsäurebeständiger Werkstoff im Handel ist (Probe 4), zeigt das erfindungsgemäß anwendbare Gußeisen (Probe 1) überlegene Eigenschaften. Die (Figur 3) mit und gekennzeichneten Versuchswerte wurden erhalten unter Abdestillieren des Wassers.

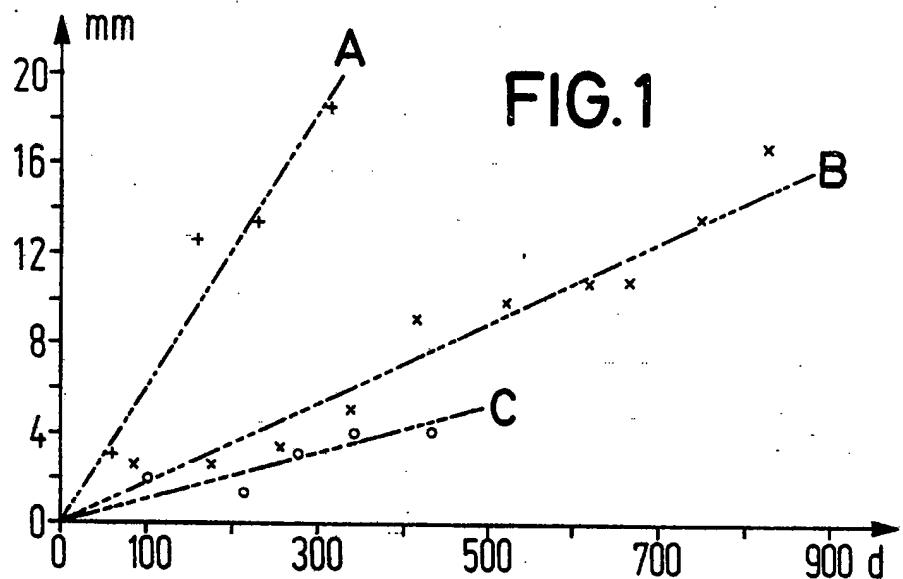
10 Beispiel 2

Zur Bestimmung der Korrosion im passiven Zustand des Gußeisens wurden bei jedem Versuch zwei Proben des Materials 1, 2, 3 oder 4 in einen 1 l-Rundkolben eingelegt, 1 kg analytisch reine konzentrierte Schwefelsäure unterschiedlichen Gehalts sowie 20 - 25 mg PtO₂ als Passivator gemäß DE-PS 2627536 zugegeben. Dann wurde das Korrosionsgemisch 24 h lang unter Rückfluß gekocht. Figuren 4 und 5 stellen die Ergebnisse (Korrosionsgeschwindigkeit) als Funktion der 15 Schwefelsäurekonzentration bei Versuchsbeginn dar. Auch hierbei zeigt das erfindungsgemäße Gußeisen 1 im Vergleich zu den Werkstoffen 2, 3 oder 4 ein günstigeres Korrosionsverhalten.

- 10 -
- Leerseite -

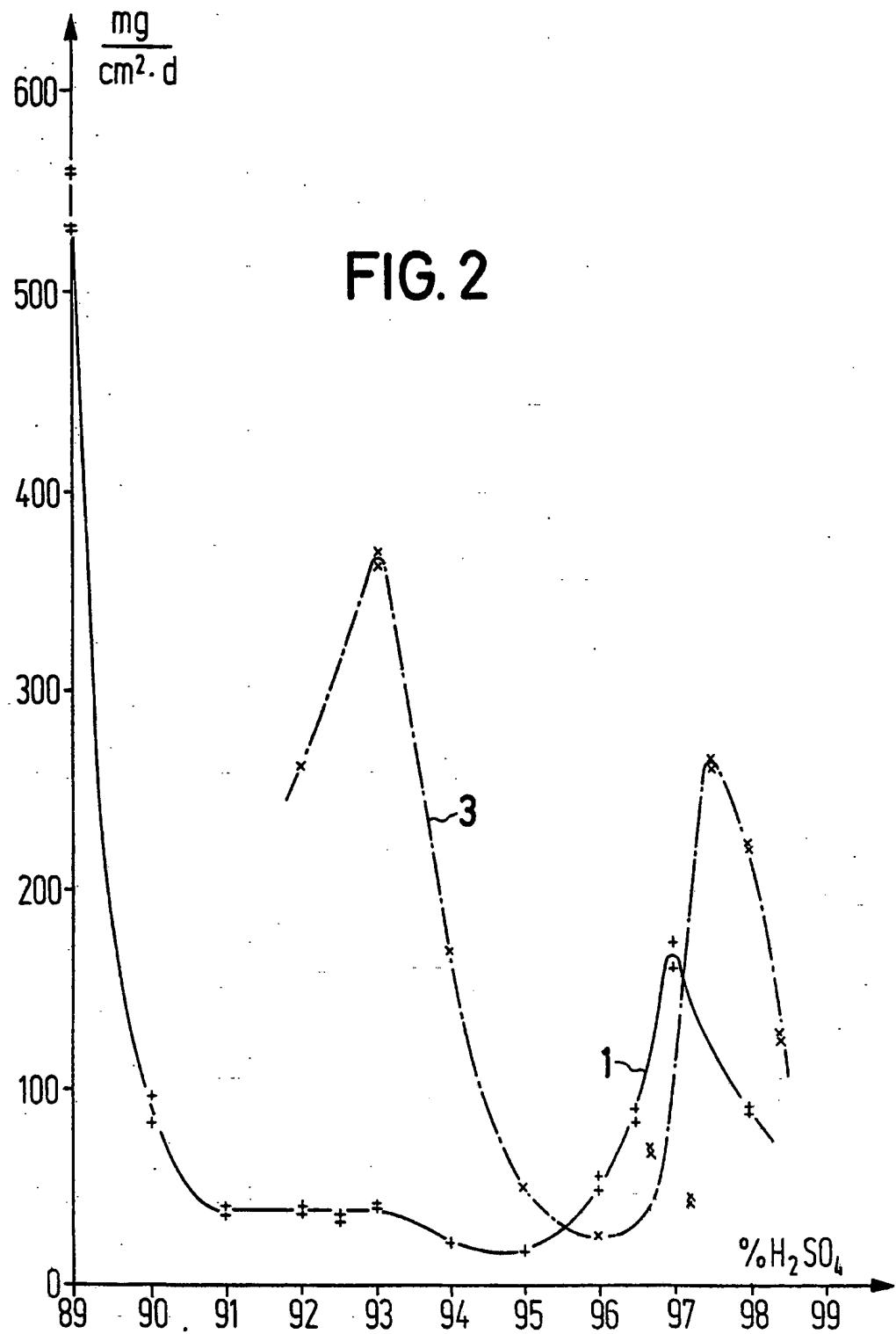
15.

Nummer: 33 11 185
Int. Cl.³: C 22 C 37/10
Anmeldetag: 26. März 1983
Offenlegungstag: 27. September 1984



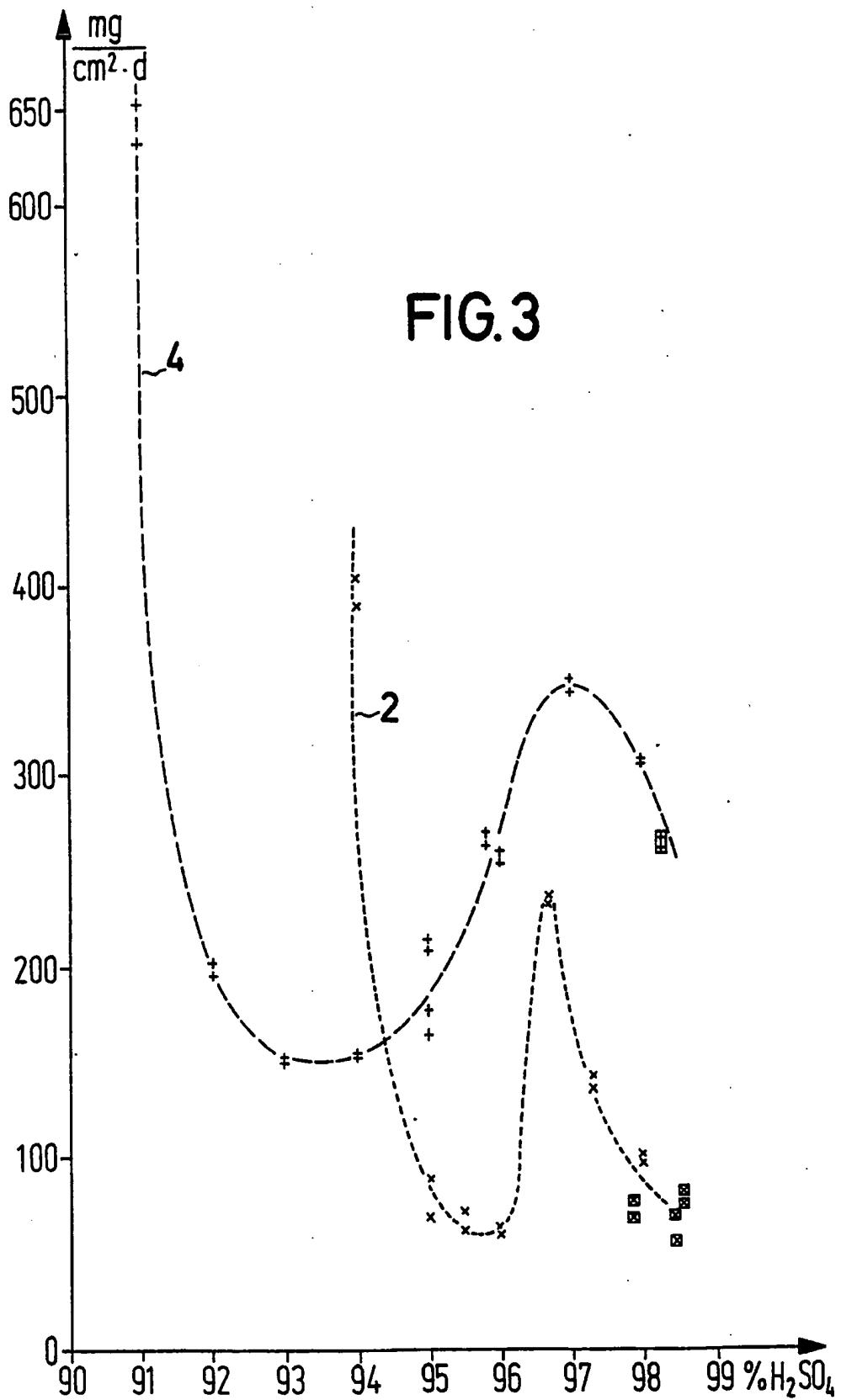
3311185

11.



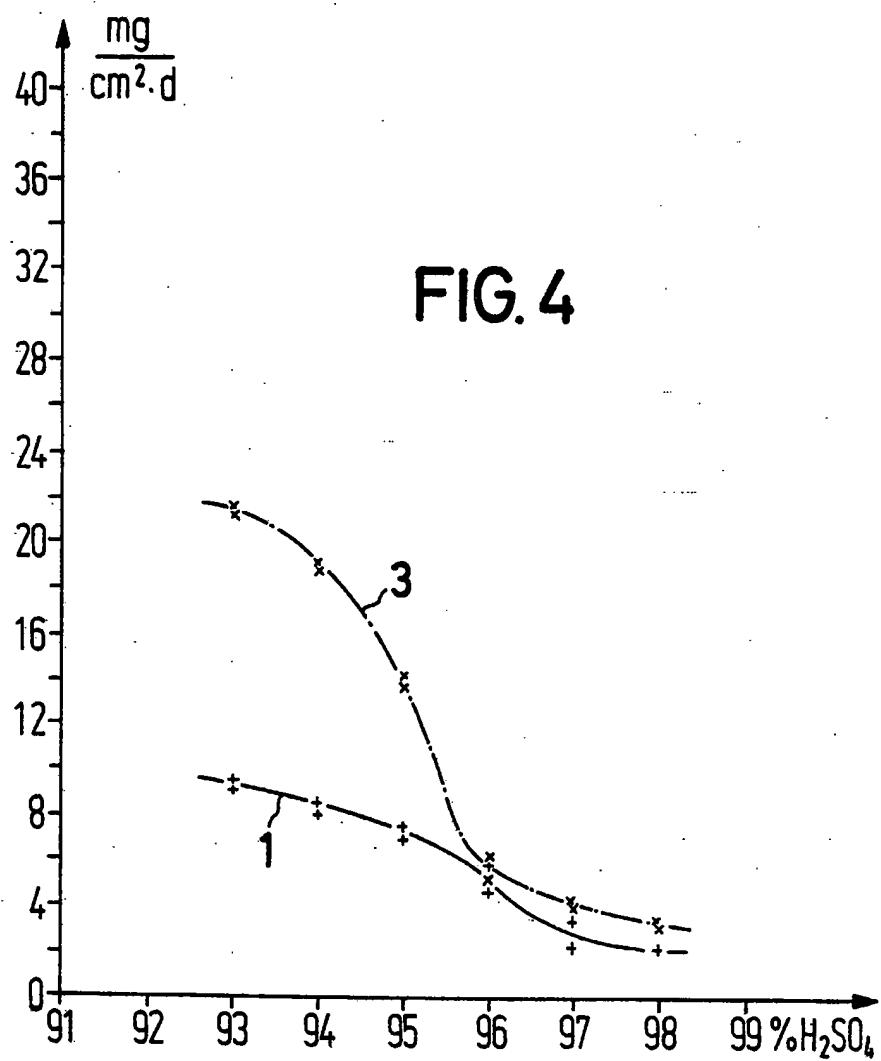
3311185

12.



13.

3311185



3311185

14.

